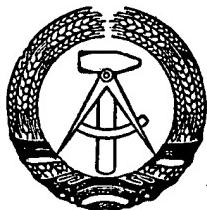


Deutsche
D m k r a t i s c h e
R e p u b l i k



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT

109 224

Wirtschaftspatent

Erlaubt gemäß § 8 Absatz 1 des Auslagerungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 10.07.73
(WP C 08 f / 172 419)

Priorität: —

Ausgabetag: 20.10.74

Int. Cl.:
C 08 f, 1/42
C 08 f, 15/04

Kl.:
39 b 4, 1/42
39 b 4, 15/04

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder:

Koinzer, Dipl.-Chem. Jürgen-Peter;
Langbein, Dipl.-Chem. Dr. Ulrich;
Taeger, Dipl.-Chem. Dr. habil. Eberhard

zugleich

Inhaber:

Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger
Norbonen-Äthylen-Copolymerer

109 224

4 Seit n

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Norbornen-Äthylen-Copolymeren, in die das Norbornen selektiv vinylanalog (entsprechend Gleichung 1) eingebaut ist, so daß die statistischen Copolymeren nur die Mikrostruktur I aufweisen (Formeln siehe Seite I).

Durch das Fehlen andersartiger, vom Norbornen abgeleiteter Strukturen, wie sie durch kationische oder ringöffnende Polymerisation entstehen, z.B. Formel II oder III weisen die entsprechend Gleichung 1 hergestellten Copolymeren eine im Vergleich zu Polyäthylen bzw. anderen Polyolefinen unerwartet hohe Beständigkeit gegenüber Sauerstoff und damit ein ausgezeichnetes Alterungsvermögen auf, wodurch sich eine Vielzahl interessanter Anwendungsbereiche anbieten.

Es ist bekannt, daß Norbornen mit Äthylen in Gegenwart titanhaltiger Ziegler-Natta-Katalysatoren copolymerisiert werden kann. So wird nach der US-Patentschrift 2 799 668 die Kombination aus Lithiumaluminiumtetraalkyl und Titantrachlorid im Molverhältnis um 1 als Katalysator beschrieben. Bei diesem Katalysatorsystem liegt aber entsprechend der US-Patentschrift 2 932 630 bei der Norbornenhomopolymerisation keine selektiv vinylanaloge Polymerisation vor und ist dehalb bei der Copolymerisation wenig wahrscheinlich. Auf Grund einiger Erfahrungen erfolgt mit diesem Katalysatorsystem keine selektive Copolymerisation nach Gleichung 1, sondern es verlaufen mehrere Polymerisationsmechanismen nebeneinander, so daß zwangsläufig die Polynorbornenstrukturen II und III auftreten, die das Alterungsverhalten der Copolymerate verschlechtern. Zweck der Erfindung ist es, Copolymerate aus Norbornen und Äthylen herzustellen, deren Alterungsbeständigkeit höher als die von Polyäthylen oder anderer kommerzieller Polyolefine ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung alterungsstabiler Norbornen-Äthylen-Copolymerer (entsprechend Gleichung 1) zu erarbeiten, wobei die Copolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren durchgeführt werden soll.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Norbornen mit Äthylen unter Verwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren copolymerisiert, wobei man erfindungsgemäß einen Katalysator aus Titansalzen der allgemeinen Formel $TiX_{4-n}(OR)_n$ bzw. TiX_3 , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder Gemische dieser Halogene, und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der allgemeinen Formel $AlR_{3-m}X_m$, in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs OR bedeutet, wobei R eine Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 besitzt, einsetzt.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß einzusetzenden Titanverbindungen seien folgende angeführt:

Titantetrachlorid, Titantribromid, Titantrajodid, Alkoxytitantrichlorid, Dialkoxytitandichlorid.

Als Aluminiumorganylen im Sinne der Erfindung gelten z.B. Dialkylaluminiummonochlorid, Dialkylaluminium-monobromid, Dialkylaluminiummonoiodid, Dialkylaluminiummonoäthylat, Dialkylaluminiummonophenolat.

Vorzugsweise wird das Katalysatorsystem $AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n$ bzw. $AlR_{3-m}X_m + TiX_3$ eingesetzt, wobei X durch die Halogene Cl, Br oder J vertreten ist und n den Wert 0 besitzt.

Die Wahl des Molverhältnisses der Katalysatorkom-

ponenten hängt von ihren Eigenschaften ab und muß so gewählt werden, daß keine Katalysatorspezies entstehen, die in der Lage sind, Norbornen zu Polymeraten mit den Strukturen II bzw. III umzuwandeln. Selektiv wirkende Katalysatoren entstehen, wenn Katalysatorsysteme des Typs $AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n$ im Molverhältnis Al-Komponente/Ti-Komponente ≥ 2 bzw. Katalysatorsysteme des Typs $AlR_{3-m}X_m + TiX_3$ im Molverhältnis Al-Verbindung/Ti-Komponente $\geq 0,5$ verwendet werden.

Der Katalysator kann gealtert und ungealtert eingesetzt werden. Mit Vorteil arbeitet man bei diesem Verfahren mit Norbornenkonzentrationen im Bereich von 0,1 bis 8 mol/l.

Der Äthyldruck liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 at. Die Zusammensetzung der Copolymerate wird durch die Höhe der Norbornenkonzentration und des Äthyldruckes bestimmt und kann von nahezu 100 Mol-% Norbornen bis nahezu 100 Mol-% Äthylen variiert werden. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen -30 und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 100 °C. Als Lösungsmittel werden aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, gereinigte Benzinfractionen, Benzol oder Toluol, eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Copolymerate zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Sauerstoff aus, die wesentlich höher als die von Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen ist. Zum Beispiel ist die Sauerstoff-Aufnahmegeradewindigkeit von einem Copolymerat mit 75 Mol-% Äthylen und 25 Mol-% Norbornen bei 190 °C gegenüber Niederdruckpolyäthylen auf $\frac{1}{4}$ reduziert, beträgt bei einem Copolymerat mit 50 Mol-% Äthylen und 50 Mol-% Norbornen nur noch $\frac{1}{8}$ und sinkt auf weniger als 7%, wenn das Copolymerat aus 10 Mol-% Äthylen und 90 Mol-% Norbornen besteht.

Weiterhin besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Copolymerate, im Gegensatz zu den nach der US-Patentschrift 2 799 668 hergestellten Produkten, auch bei hohen Äthylenehalten im Copolymerat immer Schmelzbereiche, die größer oder gleich dem von Niederdruckpolyäthylen sind, und liegen nicht unter 120 °C, wie dort angegeben, so daß sie auf Grund dieser Thermostabilität technisch von erheblicher Bedeutung sind.

Diese Copolymerateigenschaften werden nicht erreicht, wenn als Katalysator eine Kombination aus Aluminiumorganylen des Typs AlR_3 bzw. $MeAlR_4$, wobei R einen Hydrid- oder Alkylliganden und Me ein Alkalimetall darstellen, und Titansalzen verwendet wird, wie in obigen US-Patentschriften angeführt wird. Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Beispiel 1:

In ein 2-l-Reaktionsgefäß aus Glas, das mit Äthylen von 1 at Druck gefüllt ist, werden 625 ml n-Heptan und 2,5 mol Norbornen gegeben. Anschließend wird der Ansatz auf 60°C temperiert und die Äthylenzufuhr so eingestellt, daß ständig ein Druck von 1 at aufrecht erhalten bleibt.

Dann wird der Katalysator aus 50 mmol $TiCl_4$ und 150 mmol $AlEt_2Cl$, der 1 Std. bei 50°C gealtert wurde, zudosiert.

Nach 30 Min. wird die Copolymerisation abgebrochen, das Copolymerat ausgefällt und getrocknet.

Man erhält 52 g eines Copolymerisates, das aus annähernd 50 Mol-% Norbornen und 50 Mol-% Äthylen besteht und einen Schmelzbereich von 135 bis 170 °C besitzt:

Beispiel 2:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch AlEt₂J an Stelle von AlEt₂Cl.

Man erhält 36 g eines Copolymerisates, das Äthylen und Norbornen in annähernd äquimolekularen Anteilen enthält und bei 130 bis 170 °C schmilzt.

Beispiel 3:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch als Katalysator eine Kombination aus 100 mmol je -TiCl₃ und 50 mmol AlEt₂Cl, die 1 Std. bei 50 °C gealtert wurde, und copolymerisiert bei 80 °C. Es entstehen 33 g Copolymerisat mit äquimolekularer Zusammensetzung und einem Schmelzbereich von 130 bis 170 °C.

Beispiel 4:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch als Katalysator eine Kombination aus 50 mmol TiCl₃(OEt)₂ und 200 mmol AlEt₂J, die bei 50 °C 1 Std. gealtert wurde.

Man erhält 4,8 g Copolymerisat mit annähernd äquimolekularer Zusammensetzung und einem Schmelzbereich von 123 bis 155 °C.

Beispiel 5:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch 0,5 mol Norbornen und 900 ml n-Heptan.

Es entstehen 33 g Copolymerisat, das aus etwa 75 Mol-% Äthylen und 25 Mol-% Norbornen besteht und einen Schmelzbereich von 135 bis 155 °C besitzt.

Beispiel 6:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch nur einen Äthylenpartialdruck von 0,3 at.

Man erhält 9,8 g eines Copolymerisates, das aus etwa 25 Mol-% Äthylen und 75 Mol-% Norbornen besteht und einen Schmelzbereich von 175 bis 190 °C aufweist.

Beispiel 7:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch einen Glasautoklaven, 5,0 mol Norbornen, nur 230 ml n-Heptan und stellt einen konstanten Druck von 3 at Äthylen ein.

In 10 Min. entstehen 33 g Copolymerisat, das aus etwa 35 Mol-% Norbornen und 65 Mol-% Äthylen besteht und einen Schmelzbereich von 135 bis 150 °C besitzt.

Beispiel 8:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch 500 mmol AlEt₂Cl und copolymerisiert bei 20 °C.

Man erhält 17 g eines Copolymerisates annähernd äquimolekularer Zusammensetzung mit einem Schmelzbereich von 135 bis 170 °C.

Beispiel 9:

Man verfährt gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch Toluol an Stelle von n-Heptan.

Man erhält 71 g eines Copolymerisates mit äquimolekularer Zusammensetzung und einem Schmelzbereich von 130 bis 170 °C.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer unter Verwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formel

TiX_{4-n}(OR)_n bzw. TiX₃, in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J bzw. Gemische dieser Halogene, und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen, und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der oligo-

meinen Formel AlR_{3-m}X_m, in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs (OR) bedeuten, wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 einnimmt, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Katalysatorsystemen AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n und AlR_{3-m}X_m + TiX₃ X durch die Halogene Cl, Br, J vertreten wird, und n den Wert 0 besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Katalysatorsystem AlR_{3-m}X_m + TiX_{4-n}(OR)_n das molare Al/Ti-Verhältnis ≥ 2 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Katalysatorsystem AlR_{3-m}X_m + TiX₃ das molare Al/Ti-Verhältnis ≥ 0,5 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Norbornenkonzentration im Bereich von 0,1 bis 8 mol/l variiert wird.

45 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Äthyldruck 0,1 bis 5 at beträgt.

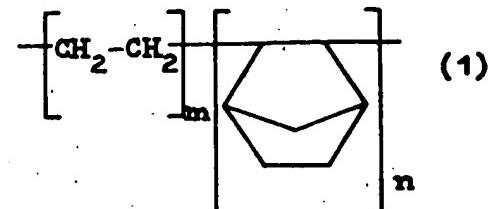
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation bei Temperaturen zwischen -30 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 100 °C, durchgeführt wird.

55 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Formeln

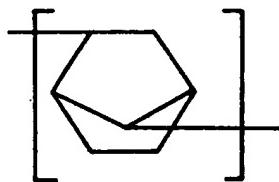
Äthylen + Norbornen Titan-Ziegler-
Katalysatoren

(I)

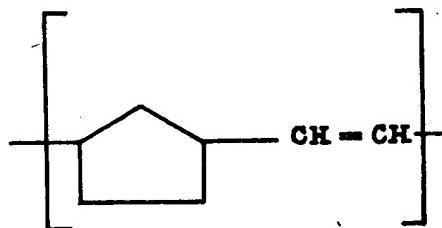


(1)

(II)



(III)



DD 109224

1 / 1 WPAT - ©Derwent

AN - 1974-84552V [49]

TI - Selective polymn of norbornene at the double bond - using catalyst contg. titanium salt and organo aluminium cpd

DC - A17

PA - (KOIN/) KOINZER J P
(VELW) VEB LEUNA-WERKE WALTER

NP - 10

NC - 8

PN - BE-817439 A 19741104 DW1974-49 *

DD-109224 A 19741020 DW1975-03

DD-109225 A 19741020 DW1975-03

NL7409325 A 19750114 DW1975-05

DE2421838 A 19750130 DW1975-06

FR2236882 A 19750314 DW1975-17

CS7404921 A 19770915 DW1977-49

CS7700621 A 19770915 DW1977-50

SU-675055 A 19790729 DW1980-13

RO--66280 A 19790629 DW1980-50

PR - 1973DD-0172423 19730719; 1973DD-0172419 19730710

IC - B01J-031/38 C08F-001/42 C08F-003/00 C08F-004/14 C08F-005/76 C08F-032/08 C08F-132/08

AB - BE-817439 A

Norbornene is selectively (co)polymerised at the double bond using a catalyst system comprising (i) a Ti cpd. $TiX_4-n(OR)_n$ or TiX_3 where X = halogen, R =(cyclo) alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl and n = 0-4 and (ii) organoaluminium cpds. $AlR'_3-mX'm$ where X' = halogen or ligand (OR), R' = H (cyclo)alkyl or arylalkyl and m = 1 or 2. Product is a polymer with low double bond content with improved resistance to heat and oxidation. In an example 2.5 moles norbornene were polymerised for 60 mins. at 50 degrees C with 50 mmol $TiCl_4$ and 100 mmol $Al(Et)_2Cl$ in n-heptane to a total volume of 1 l, to yield 190 g polynorbornene with a melting range of 280-290 degrees C.

MC - CPI: A02-A06 A04-G A04-G06A

UP - 1974-49

UE - 1975-03; 1975-05; 1975-06; 1975-17; 1977-49; 1977-50; 1980-13; 1980-50